

14. 5. 2004

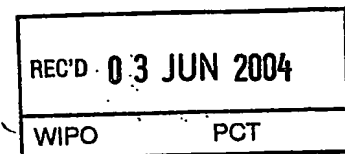
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 5 月 1 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 3 6 9 2 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 3 6 9 2 0]



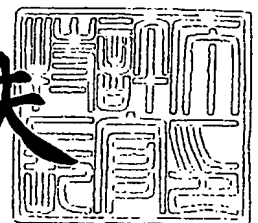
出 願 人
Applicant(s): 旭化成ケミカルズ株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 8 2 2 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 X1030630
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 25/10
【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 鈴木 勝美

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 白木 利典

【発明者】

【住所又は居所】 大韓民国釜山広域市釜山鎮区堂甘洞786-50 韓国
履物・皮革研究所内

【氏名】 李 載年

【発明者】

【住所又は居所】 大韓民国釜山広域市釜山鎮区堂甘洞786-50 韓国
履物・皮革研究所内

【氏名】 崔 弼俊

【発明者】

【住所又は居所】 大韓民国釜山広域市釜山鎮区堂甘洞786-50 韓国
履物・皮革研究所内

【氏名】 徐 碩▲くん▼

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 蛭田 史郎

【代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100068238

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】

【識別番号】 100103436

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 英夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048596

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713923

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水添共重合体含有組成物、およびそれからなるシート、フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (1) 共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体に、水素を添加してなる水添共重合体であり、
 - (a) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量が 50 重量%を越え、90 重量%以下、
 - (b) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの割合が 40 重量%以下、
 - (c) 水添共重合体の重量平均分子量が 5 万～100 万、
 - (d) 水添共重合体中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の 70%以上が水添されている
 - (e) 該水添共重合体に関して得られた粘弾性測定チャートにおいて、 $\tan \delta$ (損失正接) のピークが $-10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ に少なくとも 1 つ存在する水添共重合体 10～90 重量部、
- (2) ビニル芳香族化合物と共役ジエンからなるブロック共重合体及びビニル結合含有量が 70%以上、結晶化度が 5%以上の 1, 2-ブタジエン重合体から選ばれる少なくとも 1 種のゴム状重合体 A 90～10 重量部
- (3) ポリオレフィン系樹脂及びビニル芳香族化合物の含有量が 50 重量%を越えるビニル芳香族化合物と共役ジエンからなる水添ブロック共重合体 (但し、成分 (1) とは異なる) から選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂を成分 (1) と成分 (2) の合計量 100 重量部に対して 5～150 重量部
- (4) ポリオレフィン系ゴム、水添共役ジエン重合体及びビニル芳香族化合物の含有量が 50 重量%以下のビニル芳香族化合物と共役ジエンからなる水添共重合体から選ばれる少なくとも 1 種のゴム状重合体 B を成分 (1) と成分 (2) の合計量 100 重量部に対して 0～200 重量部

からなる水添共重合体含有組成物。

【請求項 2】 成分 (1) ～成分 (4) の合計量 100 重量部に対して、成分 (5) として充填剤及び／又は難燃剤を 0.5 ～ 300 重量部配合した請求項 1 に記載の水添共重合体含有組成物。

【請求項 3】 成分 (1) の水添共重合体が、水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、酸無水物基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合している変性水添共重合体であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水添共重合体含有組成物。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の水添共重合体含有組成物からなることを特徴とするシート又はフィルム。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の水添共重合体含有組成物からなることを特徴とする装飾シート又はフィルム。

【請求項 6】 発泡体構造を有する請求項 4 または 5 に記載のシート又はフィルム。

【請求項 7】 表皮層が、発泡体構造を有する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の水添共重合体含有組成物であることを特徴とするシート又はフィルム。

【請求項 8】 家具表皮材、車両用内装材、靴アッパー材、鞆用材または建築材料用表皮材とすることを特徴とする請求項 4 ～ 7 のいずれかに記載のシート又はフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れたカレンダー成形性を有し、低温特性、耐磨耗性、耐傷付き性、反撥弾性等が良好で、ポリ塩化ビニルエラストマー材料に極めて近い感触や風合いを有する水添共重合体含有組成物、シート又はフィルムに関し、該水添共重合体含有シート又はフィルムは装飾シート又はフィルムとして活用できる。特に、本発明の水添共重合体含有シート又はフィルムや、該水添共重合体含有シート又はフィルムからなる装飾シート又はフィルムは、家具表皮材、車両用内装材

、靴アップパー材、鞆用材または建築材料用表皮材として好適に利用できる。

【0002】

【従来の技術】

従来、装飾シート、特に家具表皮材、車両用内装材、靴アップパー材または鞆用材の表皮層は塩化ビニル樹脂が広く使用されてきた。塩化ビニル樹脂は、可塑剤、充填剤の添加量を調整することにより硬度、力学的物性を広範に設定可能であり、柔軟性、耐磨耗性、耐傷付き性に優れた材料を提供することができる。しかし材料の軽量化や、近年、焼却、分解時の環境に対する負荷が高いとする懸念等から、ポリ塩化ビニル系材料を他の材料で代替する要求が高まってきた。このような代替材料の候補として、オレフィン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン系ブロック共重合体等を例示することができる（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

これらのうち、エチレン- α -オレフィン系共重合体等のオレフィン系樹脂は、その分子構造が非極性であるため表面に印刷、塗装を行うことが困難であるという問題を有していた。また、充填剤を添加する場合、充填可能な割合の上限値が低く、また充填剤の分散性が不十分となる場合があった。スチレン系ブロック共重合体やその組成物は、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体が代表的であるが、これらは耐磨耗性、耐傷付き性が劣るという欠点を有する。また、これらブロック共重合体には水素添加タイプもあるが、ポリ塩化ビニル樹脂の弾性率、耐磨耗性、耐傷付き性等の物理的な特性やカレンダー成形性には大きな違いがあった。

【0004】

【特許文献1】

特開平11-302983号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の問題を解決し、優れたカレンダー成形性を有し、低温特性、耐磨耗性、耐傷付き性、反撥弾性等が良好で、ポリ塩化ビニルエラストマ

ー材料に極めて近い感触や風合いを有するシート又はフィルムを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、特定のビニル芳香族化合物含有量を有し、しかもビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が特定の範囲にある共役ジエンとビニル芳香族化合物との共重合体の水素添加物を含有する組成物からなる水添共重合体含有シート又はフィルムを用いることにより上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

即ち本発明は、

- (1) 共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体に、水素を添加してなる水添共重合体であり、
 - (a) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量が50重量%を越え、90重量%以下、
 - (b) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの割合が40重量%以下、
 - (c) 水添共重合体の重量平均分子量が5万～100万、
 - (d) 水添共重合体中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の70%以上が水添されている
 - (e) 該水添共重合体に関して得られた粘弾性測定チャートにおいて、 $\tan \delta$ (損失正接) のピークが $-10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ に少なくとも1つ存在する水添共重合体 10～90重量部、
- (2) ビニル芳香族化合物と共役ジエンからなるブロック共重合体及びビニル結合含有量が70%以上、結晶化度が5%以上の1, 2-ブタジエン重合体から選ばれる少なくとも1種のゴム状重合体A 90～10重量部
- (3) ポリオレフィン系樹脂及びビニル芳香族化合物の含有量が50重量%を越えるビニル芳香族化合物と共役ジエンからなる水添ブロック共重合体 (但し、成分(1)とは異なる) から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂

を成分(1)と成分(2)の合計量100重量部に対して5～150重量部

- (4) ポリオレフィン系ゴム、水添共役ジエン重合体及びビニル芳香族化合物の含有量が50重量%以下のビニル芳香族化合物と共役ジエンからなる水添共重合体から選ばれる少なくとも1種のゴム状重合体Bを成分(1)と成分(2)の合計量100重量部に対して 0～200重量部

を配合した組成物からなることを特徴とする水添共重合体含有組成物、およびそれらからなるシート又はフィルム

を提供するものである。

【0008】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の成分(1)の水添共重合体は、共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体の水素添加物である。

本発明において、水添共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量は50重量%を越え、90重量%以下、好ましくは60重量%を越え、88重量%以下、更に好ましくは62～86重量%である。ビニル芳香族化合物の含有量が本発明で規定する範囲のものを使用することは、耐摩耗性、耐傷付き性等に優れたシート又はフィルムを得るために必要である。なお本発明において、水添共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量は、水素添加前の共重合体中のビニル芳香族化合物含有量で把握しても良い。

【0009】

本発明で使用する水添共重合体において、該共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は、耐摩耗性や耐傷付き性の点で、40重量%以下、好ましくは3～40重量%、更に好ましくは5～35重量%である。本発明の水添共重合体含有シート又はフィルムを得る上で、水添共重合体として耐ブロッキング性に優れた物が好ましい場合、ビニル芳香族化合物のブロック率(共重合体中の全ビニル芳香族化合物量に対するビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量の割合をビニル芳香族化合物のブロック率という)は10～60%、好ましくは13～50%、更に好ましくは15～40%であることが推奨される。ビニル芳

香族化合物重合体ブロックの含有量の測定は、例えば四酸化オスミウムを触媒として水素添加前の共重合体をターシャリーブチルハイドロパーオキシドにより酸化分解する方法 (I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法) により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分の重量 (但し平均重合度が約 30 以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている) を用いて、次の式から求めることができる。

ビニル芳香族炭化水素のブロック重量 (重量%)

$$= (\text{水素添加前の共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック重量} / \text{水素添加前の共重合体の重量}) \times 100$$

【0010】

本発明で使用する水添共重合体の重量平均分子量は 5～100 万、好ましくは 10～80 万、更に好ましくは 13～50 万である。重量平均分子量が 5 万未満の場合は機械的強度や耐熱性に劣り、また 100 万を超える場合は成形加工性に劣るため好ましくない。特に機械的強度と加工性とのバランスを重視する場合、水添共重合体の重量平均分子量は 10 万を越え 50 万未満、好ましくは 13 万～40 万、更に好ましくは 15 万～30 万であることが推奨される。本発明において、水添共重合体の分子量分布は、分子量分布は 10 以下、一般に 1.05～8、好ましくは 1.1～5 であるが、成形加工性を重視する場合 1.3～5、好ましくは 1.5～5、より好ましくは 1.6～4.5、更に好ましくは 1.8～4 であることが推奨される。

【0011】

本発明で使用する水添共重合体は共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体の水素添加物であり、耐候性や熱安定性の点で、共重合体中の共役ジエンに基づく二重結合の 70% 以上、好ましくは 75% 以上、更に好ましくは 80% 以上、特に好ましくは 85% 以上が水添されている。なお、水添共重合体におけるビニル芳香族炭化水素に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、水添率を 50% 以下、好ましくは 30% 以下、更に好ましくは 20% 以下にすることが好ましい。

【0012】

本発明の水添共重合体は、該水添共重合体に関して得られた粘弾性測定チャートにおいて、 $\tan \delta$ （損失正接）のピークが $-10 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 70^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $5 \sim 50^\circ\text{C}$ に少なくとも1つ存在する。本発明で規定する $-10 \sim 85^\circ\text{C}$ の温度範囲に存在する $\tan \delta$ のピークは、水添共重合体の重合体鎖中における共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体の水添重合体ブロックに起因するピークである。この水添重合体ブロックに起因するピークの存在が $-10^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲に少なくとも1つ存在することは、水添共重合体の耐摩耗性や耐傷付き性と柔軟性とのバランスの点で必要である。

【0013】

本発明において、水添共重合体の構造は特に制限はなく、いかなる構造のものでも使用できるが、特に推奨されるものは、下記の一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有する共重合体の水素添加物である。本発明で使用する水添共重合体は、下記一般式で表される構造を有する共重合体の水素添加物からなる任意の混合物でもよい。また、水添共重合体にビニル芳香族化合物重合体が混合されていても良い。

S 、 $(H-S)_n$ 、 $H-(S-H)_n$ 、 $S-(H-S)_n$ 、 $[(S-H)_n]_{m-X}$ 、

$[(H-S)_n]_{m-X}$ 、 $[(S-H)_n-S]_{m-X}$ 、 $[(H-S)_n-H]_{m-X}$

$[(S-H)_n]_{m-X}-(H)_p$ 、 $[(H-S)_n-H]_{m-X}-(H)_p$
 （ここで、 H はビニル芳香族化合物重合体ブロックであり、 S は共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体又は共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックである。各ブロックの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。 m は2以上の整数、好ましくは $2 \sim 10$ の整数であり、 n 及び p は1以上の整数、好ましくは $1 \sim 10$ の整数である。 X はカップリング剤の残基又は多官能開始剤残基、或いは後述する変性剤の残基を示す。一般式において、ランダム共重合体又はランダム共重合体ブロック S 中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、またはテーパー状に分布していてもよい。また該共重合体又は該共重合体ブロック S には、ビニル芳香族炭化水素が均一に分布してい

る部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。またランダム共重合体又はランダム共重合体ブロック S には、ビニル芳香族炭化水素含有量が異なるセグメントが複数個共存していてもよい。共重合体中にブロック H、ブロック S がそれぞれ複数存在する場合、それらの分子量や組成等の構造は同一でも、異なってもよい。また、X に結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、異なってもよい。)

【0014】

本発明において、ビニル芳香族化合物の含有量は、紫外分光光度計、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置 (NMR) 等を用いて知ることができる。また、ビニル芳香族化合物重合体ブロックの量は、前述した K O L T H O F F の方法等で知ることができる。水素添加前の共重合体中の共役ジエンに基づくビニル結合含量は赤外分光光度計 (例えば、ハンプトン法) を用いて、また水添後の水添共重合体中の共役ジエンに基づくビニル結合含量は核磁気共鳴装置 (NMR) を用いて知ることができる。また、水添共重合体の水添率は、核磁気共鳴装置 (NMR) を用いて知ることができる。また、本発明において、水添共重合体の分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー (GPC) による測定を行い、クロマトグラムピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線 (標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成) を使用して求めた重量平均分子量である。水添共重合体の分子量分布は、同様に GPC による測定から求めることができ、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) である。

【0015】

本発明において共役ジエンは 1 対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば 1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン (イソプレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては 1, 3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。また、ビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1

ージフェニルエチレン、N，Nージメチルー pーアミノエチルスチレン、N，Nージエチルー pーアミノエチルスチレン等が挙げられ、これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。

本発明において、水素添加前の共重合体は、例えば、炭化水素溶媒中で有機アルカリ金属化合物等の開始剤を用いてアニオンリビング重合により得られる。炭化水素溶媒としては、例えば nーブタン、イソブタン、nーペンタン、nーヘキサン、nーヘプタン、nーオクタンの如き脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタンの如き脂環式炭化水素類、また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの如き芳香族炭化水素である。

【0016】

また、開始剤としては、一般的に共役ジエン化合物及びビニル芳香族化合物に対しアニオン重合活性があることが知られている脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等が含まれ、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等である。好適な有機アルカリ金属化合物としては、炭素数1から20の脂肪族および芳香族炭化水素リチウム化合物であり、1分子中に1個のリチウムを含む化合物、1分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物が含まれる。具体的には nープロピルリチウム、nーブチルリチウム、secーブチルリチウム、tertーブチルリチウム、nーペンチルリチウム、nーヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、トリルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンと secーブチルリチウムの反応生成物、さらにジビニルベンゼンと secーブチルリチウムと少量の1，3ーブタジエンの反応生成物等があげられる。更に、米国特許第5，708，092号明細書、英国特許第2，241，239号明細書、米国特許第5，527，753号明細書等に開示されている有機アルカリ金属化合物も使用することができる。

【0017】

本発明において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物を共重合する際に、重合体に組み込まれる共役ジエン化合物に起因するビニル結合（1，2または3，4結合）の含有量の調整や共役ジエ

ン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合性を調整するために、調整剤として第3級アミン化合物またはエーテル化合物を添加することができる。

本発明において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物を共重合する方法は、バッチ重合であっても連続重合であっても、或いはそれらの組み合わせであってもよい。特に分子量分布比較的広い範囲に調整する場合、連続重合方法が推奨される。重合温度は、一般に0℃乃至180℃、好ましくは30℃乃至150℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は48時間以内であり、特に好適には0.1乃至10時間である。又、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。更に、重合系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

【0018】

本発明において、前記重合終了時に2官能以上のカップリング剤を必要量添加してカップリング反応を行うことができる。2官能カップリング剤としては公知のものいづれでも良く、特に限定されない。例えば、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン等のジハロゲン化合物、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸フェニル、フタル酸エステル類等の酸エステル類等が挙げられる。また、3官能以上の多官能カップリング剤としては公知のものいづれでも良く、特に限定されない。例えば、3価以上のポリアルコール類、エポキシ化大豆油、ジグリシジルビスフェノールA、等の多価エポキシ化合物、一般式 $R_{4-n}SiX_n$ （ただし、Rは炭素数1から20の炭化水素基、Xはハロゲン、nは3から4の整数を示す）で示されるハロゲン化珪素化合物、例えばメチルシリルトリクロリド、t-ブチルシリルトリクロリド、四塩化珪素およびこれらの臭素化物等、一般式 $R_{4-n}SnX_n$ （ただし、Rは炭素数1から20の炭化水素基、Xはハロゲン、nは3から4の整数を示す）で示されるハロゲン化錫化合物、例えばメチル錫トリクロリド、t-ブチル錫トリクロリド、四塩化錫等の多価ハロゲン化合物が挙げられる。炭酸ジメチルや炭酸ジエチル等も使用できる。

【0019】

本発明において、共重合体として重合体の少なくとも1つの重合体鎖末端に官能基含有原子団が結合した変性水添共重合体を使用することができる。官能基含有原子団としては、例えば水酸基、カルボキシ基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、シラノール基、アルコキシケイ素基、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる官能基を少なくとも1種含有する原子団が挙げられる。変性水添共重合体は、共重合体の重合終了時にこれらの官能基含有原子団を有する変性剤又はこれらの官能基含有原子団を形成する変性剤を反応させ、その後水素添加反応を行うことにより得られる。変性剤としては、具体的には、特公平4-39495号公報や国際公開第03/008466号パンフレットに記載された変性剤を使用できる。

【0020】

変性共重合体を得る他の方法として、リビング末端を有さない共重合体に有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属化合物を反応（メタレーション反応）させ、有機アルカリ金属が付加した共重合体に変性剤を付加反応させる方法が上げられる。後者の場合、共重合体の水添物を得た後にメタレーション反応させ、上記の変性剤を反応させて変性水添共重合体を得ることもできる。

変性剤は、一般に共重合体の重合に使用した開始剤1当量あたり変性剤の官能基として0.3～3当量、好ましくは0.5～2当量となる添加量で使用するのが適当である。なお、変性剤の種類により、変性剤を反応させた段階で一般に水酸基やアミノ基等は有機金属塩となっていることもあるが、その場合には水やアルコール等活性水素を有する化合物で処理することにより、水酸基やアミノ基等にすることができる。

【0021】

上記で得られた共重合体を水素添加することにより、本発明で使用する水添共重合体を得られる。水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知である（1）Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、（2）Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、（3）Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒が用いられる。具体的な水添触媒としては、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物および／または還元性有機金属化合物との混合物が挙げられる。

【0022】

チタノセン化合物としては、特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用できるが、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の（置換）シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上もつ化合物が挙げられる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等が挙げられる。

本発明において、水添反応は一般的に0～200℃、より好ましくは30～150℃の温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は0.1から15MPa、好ましくは0.2から10MPa、更に好ましくは0.3から5MPaが推奨される。また、水添反応時間は通常3分～10時間、好ましくは10分～5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

【0023】

上記のようにして得られた水添共重合体の溶液は、必要に応じて触媒残渣を除

去し、水添共重合体を溶液から分離することができる。溶媒の分離の方法としては、例えば水添後の反応液にアセトンまたはアルコール等の水添共重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、反応液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、または直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。尚、本発明の水添共重合体には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。

【0024】

本発明において、変性水添共重合体として好ましいものは、水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性水添共重合体である。なお、カルボキシル基や酸無水物基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性水添共重合体は、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性水添共重合体に、酸無水物基を有する化合物、例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ピロメリット酸、シス-4-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキシテトラヒドロキシフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物などの二次変性剤を反応させて得る方法が推奨される。

【0025】

本発明で使用する水添共重合体は、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体、例えばその無水物、エステル化物、アミド化物、イミド化物で変性されていても良い。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の具体例としては、無水マレイン酸、無水マレイン酸イミド、アクリル酸又はそのエステル、メタアクリル酸又はそのエステル、エンド-シス-ビスシクロ[2,2,1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の付加量は、水添重合体100重量部当たり、一般に0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

【0026】

次に、本発明の成分（２）は、ビニル芳香族化合物と共役ジエンからなるブロック共重合体及びビニル結合含有量が７０％以上、結晶化度が５％以上の１，２－ブタジエン重合体から選ばれる少なくとも１種のゴム状重合体Ａである。

本発明で成分（２）として使用するビニル芳香族化合物と共役ジエンからなるブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物を主とする重合体ブロックを少なくとも１個、好ましくは２個以上と、共役ジエンを主とする重合体ブロックを少なくとも１個有するブロック共重合体である。ブロック共重合体のビニル芳香族化合物含有量は、柔軟性の点で、５～７０重量％、好ましくは１０～６０重量％、更に好ましくは１５～５０重量％である。とりわけ、成分（２）のブロック共重合体としては、本発明の水添共重合体含有シート又はフィルムの低温特性の点で、該共重合体に関して得られた粘弾性測定チャートにおいて、共役ジエンを主とする重合体ブロックに基づく $\tan \delta$ （損失正接）のピークが０℃以下、好ましくは－１０℃以下、更に好ましくは－２０℃以下に存在するブロック共重合体が好ましい。

【0027】

本発明において、成分（２）のブロック共重合体の構造は特に制限はなく、いかなる構造のものでも使用できるが、例えば、下記の一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有する共重合体が挙げられる。本発明で使用するブロック共重合体は、下記一般式で表される構造を有する共重合体の任意の混合物でもよい。

$(A-B)_n$ 、 $A-(B-A)_n$ 、 $B-(A-B)_n$ 、 $[(B-A)_n]_{m-X}$ 、

$[(A-B)_n]_{m-X}$ 、 $[(B-A)_n-B]_{m-X}$ 、 $[(A-B)_n-A]_{m-X}$

$[(B-A)_n]_{m-X}-(A)_p$ 、 $[(A-B)_n-A]_{m-X}-(A)_p$

（ここで、Ａはビニル芳香族化合物を主とする重合体ブロックであり、Ｂは共役ジエンを主とする重合体ブロックである。各ブロックの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。ｍは２以上の整数、好ましくは２～１０の整数であり、ｎ及びｐは１以上の整数、好ましくは１～１０の整数である。Ｘは、上述したカッ

プリング剤の残基又は多官能開始剤残基、或いは後述する変性剤の残基を示す。共重合体中にブロック A、ブロック B がそれぞれ複数存在する場合、それらの分子量や組成等の構造は同一でも、異なっても良い。また、X に結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、異なっても良い。なお、ビニル芳香族化合物を主とする重合体ブロックとは、ビニル芳香族化合物重合体ブロック又はビニル芳香族化合物含有量が 50 重量%を超えるビニル芳香族化合物と共役ジエンとの共重合体ブロックであり、共役ジエンを主とする重合体ブロックとは、共役ジエン重合体ブロック又はビニル芳香族化合物含有量が 50 重量%以下であるビニル芳香族化合物と共役ジエンとの共重合体ブロックである。)

【0028】

なお、成分 (2) のブロック共重合体は水添されていても良いが、本発明の水添共重合体含有シート又はフィルムの低温特性の点で、ブロック共重合体中の共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合の 70%未満、好ましくは 10%以上、70%未満、或いは 15%以上、65%未満、所望によっては 20%以上、60%未満の範囲であることが推奨される。

成分 (2) のブロック共重合体の重量平均分子量は、3 万～100 万、好ましくは 5 万～80 万、更に好ましくは 7～50 万である。分子量が 3 万未満の場合は機械的強度が劣り、100 万を超えると成分 (1) との熔融混練性が劣るため好ましくない。

【0029】

本発明で成分 (2) として使用する 1, 2-ブタジエン重合体は、機械的強度や流動性の点で、ビニル結合含有量が 70%以上、好ましくは 85%以上であり、結晶化度が 5%以上、好ましくは 10～40%の 1, 2-ブタジエン重合体である。また、1, 2-ブタジエン重合体の分子量は、広い範囲にわたって任意に選択できるが、機械的強度や流動性、外観の点で、固有粘度 $[\eta]$ (トルエン中 30℃で測定) が 0.5 dl/g、好ましくは 1.0～3.0 dl/g であることが推奨される。

本発明において成分 (3) として使用する熱可塑性樹脂は、ポリオレフィン系樹脂及びビニル芳香族化合物の含有量が 50 重量%を越えるビニル芳香族化合物と

共役ジエンからなる水添ブロック共重合樹脂（但し、成分（１）とは異なる）から選ばれる少なくとも１種の熱可塑性樹脂である。

【0030】

本発明で成分（３）として使用するポリオレフィン系樹脂は、ポリエチレン、エチレンを５０重量％以上含有するエチレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンーブチレン共重合体、エチレンーブチレン共重合体、エチレンーヘキセン共重合体、エチレンーオクテン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物、エチレンとアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル等の炭素数 $C_1 \sim C_{24}$ のアルコールやグリシジルアルコール等とアクリル酸とのエステルであるアクリル酸エステル類との共重合体、エチレンとメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル等の炭素数 $C_1 \sim C_{24}$ のアルコールやグリシジルアルコール等とメタアクリル酸とのエステルであるメタクリル酸エステル類との共重合体、エチレンーアクリル酸アイオノマーや塩素化ポリエチレンなどのポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンを５０重量％以上含有するプロピレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、プロピレンーエチレン共重合体、プロピレンーエチレンーブチレン共重合体、プロピレンーブチレン共重合体、プロピレンーヘキセン共重合体、プロピレンーオクテン共重合体、プロピレンと前記アクリル酸エステル類との共重合体、プロピレンとメタクリル酸エステル類との共重合体や塩素化ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂、エチレンーノルボルネン樹脂等の環状オレフィン系樹脂、ポリブテン系樹脂などが挙げられる。これらポリオレフィン系樹脂の中でも、ポリプロピレン、プロピレンーエチレン共重合体、プロピレンーエチレンーブチレン共重合体、プロピレンーブチレン共重合体、ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル系共重合体、エチレンーアクリル酸エステル系共重合体、エチレンーメタクリル酸エステル系共重合体が好ましい。共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれでもよい。これらのポリオレフィン系樹脂は単独で使用しても、２種以上を併用し

でも良い。本発明におけるポリオレフィン系樹脂のメルトフローレート (ASTM D1238に準拠: 230℃、2.16Kg荷重) は0.05~200g/10分、好ましくは0.1~150g/10分の範囲にあることが望ましい。ポリオレフィン系樹脂の重合方法は従来公知の方法いずれでもよく、遷移重合、ラジカル重合、イオン重合等が挙げられる。本発明において、ポリオレフィン系樹脂の密度は一般に0.9以上である。また、本発明で使用するポリオレフィン系樹脂は、官能基を有する変性ポリオレフィン系樹脂であっても良い。


【0031】

次に、本発明で成分(3)として使用する水添ブロック共重合樹脂(但し、成分(1)とは異なる)は、ビニル芳香族化合物の含有量が50重量%を越える、好ましくは60~95重量%、更に好ましくは65~90重量%のビニル芳香族化合物と共役ジエンからなる水添ブロック共重合樹脂である。かかる水添ブロック共重合樹脂は、耐熱変形性の点で、ビニル芳香族化合物のブロック率が60%を超える、好ましくは70%以上、更に好ましくは80%以上であることが推奨される。また、水添ブロック共重合樹脂における、共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率は目的に合わせて任意に選択でき、特に限定されない。ブロック共重合体中の共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合の70%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上が水添されていても良いし、一部のみが水添されていても良い。一部のみを水添する場合には、水添率が10%以上、70%未満、或いは15%以上、65%未満、所望によっては20%以上、60%未満にすることが好ましい。更に、水添ブロック共重合樹脂としては、該共重合樹脂に関して得られた粘弾性測定チャートにおいて、 $\tan \delta$ (損失正接) のピークが-10~80℃に存在しないものが好ましい。

【0032】

水添ブロック共重合樹脂の重量平均分子量は、3万~80万、好ましくは5万~50万、更に好ましくは7~30万である。分子量が3万未満の場合は機械的強度が劣り、50万を超えると成分(1)との熔融混練性が劣るため好ましくない。

本発明において、水添ブロック共重合樹脂の構造は特に制限はなく、いかなる



構造のものでも使用できるが、例えば、前述の成分(2)のブロック共重合体と同様の一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有する共重合体の水添添加物が挙げられる。本発明で使用する水添ブロック共重合樹脂は、これらの一般式で表される構造を有する共重合体の任意の混合物でもよい。

【0033】

次に、本発明で必要に応じて使用する成分(4)は、ポリオレフィン系ゴム、水添共役ジエン重合体及びビニル芳香族化合物の含有量が50重量%以下のビニル芳香族化合物と共役ジエンからなる水添共重合体から選ばれる少なくとも1種のゴム状重合体Bである。

本発明で成分(4)として使用するポリオレフィン系ゴムは、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン系モノマー共重合体、エチレン-ブテン-ジエン系モノマー共重合体、ブチルゴムなどであり、一般に密度が0.9未満、好ましくは0.85以下のポリオレフィン系ゴムである。ポリオレフィン系ゴムの重量平均分子量は、3万~100万、好ましくは5万~80万、更に好ましくは7~50万である。分子量が3万未満の場合は機械的強度が劣り、100万を超えると成分(1)との熔融混練性が劣るため好ましくない。

【0034】

本発明で成分(4)として使用する水添共役ジエン重合体は、前記の共役ジエン重合体の水素添加物である。また、ビニル芳香族化合物の含有量が50重量%以下のビニル芳香族化合物と共役ジエンからなる水添共重合体は、ビニル芳香族化合物の含有量が50重量%以下、好ましくは50~5重量%、更に好ましくは45~10重量%のビニル芳香族化合物と共役ジエンからなる水添ランダム共重合体又は水添ブロック共重合体である。これらの水添重合体は、該重合体中の共役ジエンに基づく二重結合の70%以上、好ましくは75%以上、更に好ましくは80%以上、特に好ましくは85%以上が水添されていることが好ましい。

【0035】

本発明で成分(4)として使用する水添共役ジエン重合体は、水素添加前の共

重合体において共役ジエン部分に基づくビニル結合（1，2-ビニル結合と3，4-ビニル結合の合計量。但し、共役ジエンとして1，3-ブタジエンを使用した場合には、1，2-ビニル結合量）が15～80%、好ましくは20～60%であることが推奨される。また、水添共役ジエン重合体は、ビニル結合含有量が異なるセグメントが2個以上結合している直鎖状ブロック重合体構造、或いは分岐状ブロック重合体構造の水添共役ジエン重合体であっても良い。なお、本発明においてビニル芳香族化合物含有量が5重量%未満のビニル芳香族化合物と共役ジエンとの共重合体の水添物は、水添共役ジエン重合体とみなす。

【0036】

また、本発明で成分（4）として使用するビニル芳香族化合物と共役ジエンからなる水添ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物を主とする重合体ブロックを少なくとも1個、好ましくは2個以上と、共役ジエンを主とする重合体ブロックを少なくとも1個有する水添ブロック共重合体である。成分（4）として使用する水添ブロック共重合体の構造は特に制限はなく、いかなる構造のものでも使用できるが、例えば、前述の成分（2）のブロック共重合体と同様の一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有する共重合体の水素添加物が挙げられる。水添ブロック共重合体は、これらの一般式で表される構造を有する共重合体の任意の混合物でもよい。

本発明で成分（4）として使用するゴム状重合体Bの重量平均分子量は、3万～100万、好ましくは5万～80万、更に好ましくは7～50万である。分子量が3万未満の場合は機械的強度が劣り、100万を超えると成分（1）との溶融混練性が劣るため好ましくない。

【0037】

本発明の水添共重合体含有シート又はフィルムは成分（1）～成分（4）を配合した組成物から構成される。該組成物は、成分（1）が10～90重量部、好ましくは15～85重量部、更に好ましくは20～80重量部、成分（2）が90～10重量部、好ましくは85～15重量部、更に好ましくは80～20重量部であり、成分（3）が成分（1）と成分（2）の合計量100重量部に対して5～150重量部、好ましくは10～100重量部、更に好ましくは10～80

重量部、必要に応じて成分（４）が０～２００重量部である。各成分の配合量は、本発明が目的とする特性を有する水添共重合体含有シート又はフィルムを得る上で重要である。また、かかる配合組成からなる本発明の組成物は、カレンダー成形においてロールバンク性が良好で優れたカレンダー成形性を有する。なお成分（４）は、より柔軟性の良好な水添共重合体含有シート又はフィルムを得る場合に有効であり、かかる目的のためには成分（４）を成分（１）と成分（２）の合計量１００重量部に対して５～２００重量部、好ましくは１０～１５０重量部、更に好ましくは２０～１００重量部使用することができる。


【００３８】

本発明においては、硬さや剛性の改良、難燃性の付与等を目的として、成分（５）として充填剤及び／又は難燃剤を使用することができる。成分（５）の充填材及び難燃剤は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられる物であれば特に制限はない。成分（５）の充填剤としては例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、カーボンブラック、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレーク、グラファイト、酸化チタン、チタン酸カリウムウイスカー、カーボンファイバー、アルミナ、カオリンクレー、ケイ酸、ケイ酸カルシウム、石英、マイカ、タルク、クレー、ジルコニア、チタン酸カリウム、アルミナ、金属粒子等の無機充填剤、木製チップ、木製パウダー、パルプ等の有機充填剤を例示することができる。形状としては、鱗片状、球状、粒状、粉体、不定形状等特に制限は無い。これらは単独または複数を組み合わせて使用することが可能である。

【００３９】

次に難燃剤としては、臭素化合物が主なハロゲン系、芳香族化合物が主なリン系、金属水酸化物が主な無機系等の難燃剤が挙げられるが、近年環境問題等により無機難燃剤が主流となっており好ましい。

無機難燃剤としては例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、硼酸亜鉛、硼酸バリウム等の金属酸化物、その他炭酸カルシウム、クレー、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト等、



主に含水金属化合物等を例示することができる。本発明においては、上記難燃剤のうち、難燃性向上の点から水酸化マグネシウム等の金属水酸化物が好ましい。なお、上記難燃剤の中には、それ自身の難燃性発現効果は低いが、他の難燃剤と併用することで相乗的により優れた効果を発揮する、いわゆる難燃助剤も含まれる。成分（５）の充填剤、難燃剤は、シランカップリング剤等の表面処理剤であらかじめ表面処理を行ったタイプを使用することもできる。

成分（５）の充填剤及び／又は難燃剤の添加量は、成分（１）～成分（４）の合計量 100 重量部に対して 0.5～300 重量部、好ましくは 1～200 重量部、更に好ましくは 5～180 重量部である。成分（５）の配合量が 300 重量％を越えると得られた組成物の加工性、機械的強度等が低下し好ましくない。

また、これらの充填剤、難燃剤は必要に応じ 2 種以上を併用しても良い。併用する場合は特に限定される物ではなく、充填剤成分同志でも難燃剤成分同志でも、あるいは充填剤と難燃剤の併用でもかまわない。

【0040】

本発明の水添共重合体含有シート又はフィルムを構成する成分（１）～成分（４）からなる組成物には、加工性を改良するために、軟化剤を配合しても良い。軟化剤には鉱物油や、液状もしくは低分子量の合成軟化剤が適している。なかでも、一般にゴムの軟化、増容、加工性向上に用いる、ナフテン系及び／又はパラフィン系のプロセスオイル又はエクステンダーオイルが好ましい。鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環及びパラフィン鎖の混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素の 50％以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環の炭素数が 30～45％のものがナフテン系、また芳香族炭素数が 30％を超えるものが芳香族系と呼ばれる。合成軟化剤を用いてもよく、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン、流動パラフィン等が使用可能である。軟化剤の配合量は、成分（１）～成分（４）からなる組成物 100 重量部に対して 0～100 重量部、好ましくは 10～90 重量部、更に好ましくは 20～90 重量部である。

【0041】

本発明においては、成分（１）～成分（４）以外の熱可塑性樹脂やゴム状重合体を、成分（１）～成分（４）からなる組成物 100 重量部に対して 0～100

重量部、好ましくは10～80重量部、更に好ましくは20～50重量部配合することができる。これらは特に制限はないが以下のものが例として挙げられる。

成分(1)～成分(4)以外の熱可塑性樹脂としては、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合樹脂、前記のビニル芳香族化合物の重合体、前記のビニル芳香族化合物と他のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸及びアクリルメチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸及びメタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等との共重合樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS)、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合樹脂(ABS)、メタクリル酸エステル-ブタジエンスチレン共重合樹脂(MBS)、ポリアクリレート系樹脂、アクリロニトリル及び/又はメタクリロニトリルの重合体、これらのアクリロニトリル系モノマーを50重量%以上含有する他の共重合可能なモノマーとの共重合体であるニトリル樹脂、ナイロン-46、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-6ナイロン-12共重合体などのポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリ-4,4'-ジオキシジフェニル-2,2'-プロパンカーボネートなどのポリカーボネート系重合体、ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホンなどの熱可塑性ポリスルホン、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルなどのポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリ4,4'-ジフェニレンスルフィドなどのポリフェニレンスルフィド系樹脂、などである。これらの熱可塑性樹脂の数平均分子量は一般に1000以上、好ましくは5000～500万、更に好ましくは1万～100万である。

【0042】

成分(1)～成分(4)以外のゴム状重合体としては、ブタジエンゴム、イソプレングム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びその水素添加物、クロロプレングム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、 α 、 β -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム、天然ゴムなどが挙げられる

。これらのゴム状重合体は、官能基を付与した変性ゴムであっても良い。

また、これらの熱可塑性樹脂及びゴム状重合体は必要に応じ2種以上を併用しても良い。併用する場合は特に限定される物ではなく、熱可塑性樹脂成分同志でもゴム状重合体成分同志でも、あるいは熱可塑性樹脂とゴム状重合体の併用でもかまわない。

【0043】

本発明の水添共重合体含有シート又はフィルムを構成する組成物には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料や着色剤、ステアリン酸、ペヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、フタル酸エステル系やアジピン酸エステル化合物、アゼライン酸エステル化合物等の脂肪酸エステル系、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。

【0044】

本発明の水添共重合体含有シート又はフィルムは、必要に応じて、架橋することができる。架橋の方法は、過酸化物、イオウ等の架橋剤及び必要に応じて共架橋剤等の添加による化学的方法、放射線架橋等を例示することができる。架橋プロセスとしては、静的な方法、動的加硫法等を例示することができる。

架橋剤としては、有機過酸化物、硫黄、フェノール系、イソシアネート系、チウラム系、モルフォリンジスルフィド等を挙げることができ、これらはステアリン酸、オレイン酸、ステアリン酸亜鉛、酸化亜鉛等の架橋助剤、共架橋剤、加硫促進剤等を併用することができる。有機過酸化物架橋剤としては、ヒドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアリルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル、ケトンパーオキサイド等を例示することができる。有機過酸化物架橋剤の使用に際して、ジビニルベンゼン、トリアリルイソ

シアヌレート等の多官能性ビニルモノマーなどを併用することができる。また、また硫黄系架橋剤による架橋（加硫）に際して、加硫促進剤として、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒドーアミン系、アルデヒドーアンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系加硫促進剤などが必要に応じて使用される。架橋剤の使用量は、通常は、成分（１）～成分（４）の合計量１００重量部に対し０．０１～２０重量部、好ましくは０．１～１５重量部の割合で用いられる。また電子線、放射線等による物理的架橋法も使用可能である。


【００４５】

本発明の水添共重合体含有シート又はフィルムは発泡体構造を有するシート又はフィルムとして使用することもできる。発泡体構造を有するシート又はフィルムとして使用する場合、発泡体構造を形成させるのに適用可能な方法は、化学的方法、物理的方法等があり、各々、無機系発泡剤、有機系発泡剤等の化学的発泡剤、物理発泡剤等の発泡剤の添加等により材料内部に気泡を分布させることができる。発泡体構造を形成させることにより、軽量化、柔軟性向上、意匠性向上等を図ることができる。無機系発泡剤としては、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、アジド化合物、ホウ水素化ナトリウム、金属粉等を例示することができる。

有機系発泡剤としては、アゾジカルボンアミド、アゾビスホルムアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボン酸バリウム、N，N'－ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N，N'－ジニトロソ－N，N'－ジメチルテレフタルアミド、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p－トルエンスルホニルヒドラジド、p，p'－オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、p－トルエンスルホニルセミカルバジド等を例示することができる。

【００４６】

物理的発泡剤としては、ペンタン、ブタン、ヘキサン等の炭化水素、塩化メチル、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素、窒素、空気等のガス、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、ハイドロフルオロカーボン等のフッ素化炭化水素等を例



示することができる。これらの発泡剤は組み合わせて使用してもよい。発泡剤の配合量は、通常は、成分(1)～成分(4)の合計量100重量部に対して、一般に0.1～8重量部、好ましくは0.3～6重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部である。

本発明の水添共重合体含有シート又はフィルムの製造方法は、カレンダー成形、押出成形、キャスト成形等によりシート化又はフィルム化する方法、あるいはこれらの手段でシート化されたシートと、別途シート化されたシートあるいは基布等とをラミネートする方法等、従来より行われている方法がそのまま採用できる。なお、本発明において、厚さが100 μ mを超えるもの、好ましくは100 μ mを超え、1cm以下のものをシートと呼び、厚さが100 μ m以下、好ましくは10～100 μ mのものをフィルムと呼ぶ。

【0047】

本発明の水添共重合体含有シート又はフィルムは、必要に応じて外観特性向上、耐摩耗性、耐候性、耐傷つき性等の更なる向上等を目的として、その表面に印刷、塗装、シボ等の加飾等を行い、装飾シート又はフィルムとして利用することができる。

本発明の水添共重合体含有シート又はフィルム、或いは装飾シート又はフィルムは、オレフィン系モノマーのみからなる樹脂に比べ、本来優れた印刷性、塗装性を有するが、更に印刷性、塗装性等を向上させる目的で表面処理を行うことが可能である。表面処理の方法としては、特に制限は無く、物理的方法、化学的方法等の表面処理が可能であり、例えば、コロナ放電処理、オゾン処理、プラズマ処理、火炎処理、酸・アルカリ処理等を挙げることができる。これらのうち、コロナ放電処理が実施の容易さ、コスト、連続処理が可能等の点から好ましい。

【0048】

本発明の水添共重合体含有シート又はフィルム、或いは装飾シート又はフィルムは、他の基布と組み合わせた多層成形品の表皮層として使用することができる。このような多層成形品の基布としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール等の合成繊維、綿、絹、羊毛、麻等の天然繊維、レーヨン、スフ、アセテート等の再生繊維等の単独もし

くは混紡繊維、あるいは、海島方構造から少なくとも一成分を溶解除去したり、鞘芯方もしくは交互配列による密柑型構造の二成分繊維を分割したりすることにより極細繊維化された多成分繊維等からなり、必要に応じて起毛処理された織布、編布、不織布等が使用できる。

本発明の水添共重合体組成物の製造方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、ロール、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、2 軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた熔融混練方法等が用いられる。

【 0 0 4 9 】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

尚、以下の実施例において、重合体の特性や物性の測定は、次のようにして行った。

A. 重合体の特性及び物性

1) スチレン含有量

紫外分光光度計（島津製作所製、UV-2450）を用いて測定した。

2) ポリスチレンブロック含量

水添前の重合体を用い、I . M . Kolthoff, etal. , J . Polym . Sci . 1 , 4 2 9 （ 1 9 4 6 ） に記載の方法で測定した。

3) ビニル結合含有量及び水添率

核磁気共鳴装置（BRUKER社製、DPX-400）を用いて測定した。

【 0 0 5 0 】

4) 分子量及び分子量分布

GPC〔装置は、ウォーターズ製〕で測定し、溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度 3 5 ℃で行った。分子量は、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた重量平均分子量である。

5) 変性率

シリカ系ゲルを充填剤としたGPCカラムに、変性した成分が吸着する特性を

応用し、試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液に関して、上記 4) のポリスチレン系カラム (昭和電工製: Shodex) の GPC と、シリカ系カラム GPC (デュポン社製 Zorbax) の両クロマトグラムを測定し、それらの差分よりシリカカラムへの吸着量を測定し変性率を求めた。試料は、変性後の共重合体を用いた。

6) $\tan \delta$ (損失正接) のピーク温度

粘弾性測定解析装置 ((株) レオロジ社製 型式 DVE-V4 を使用) を用い、粘弾性スペクトルを測定して求めた。測定周波数は、10 Hz である。

【0051】

B. 水添触媒の調製

水添反応に用いた水添触媒 I は、下記の方法で調製した。

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 1 リットルを仕込み、ビス (η 5-シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド 100 ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム 200 ミリモルを含む n -ヘキサン溶液を添加して、室温にて約 3 日間反応させた。

【0052】

C. 成分 (1) の水添共重合体の調製

<ポリマー 1>

内容積が 10 リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を 2 基使用し、まず非水添共重合体の連続重合を以下の方法で行った。

ブタジエン濃度が 24 重量%のシクロヘキサン溶液を 4.51 リットル/h r、スチレン濃度が 24 重量%のシクロヘキサン溶液を 5.97 リットル/h r、モノマー (ブタジエンとスチレン合計) 100 重量部に対する n -ブチルリチウムの量が 0.077 重量部となるような濃度に調整した n -ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液を 2.0 リットル/h r で 1 基目の反応器の底部にそれぞれ供給し、更に N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンの量が n -ブチルリチウム 1 モルに対して 0.44 モルとなる供給速度で N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンのシクロヘキサン溶液を供給し、90℃で連続重合した。反応温度はジャケット温度で調整し、反応器の底部付近の温度は約 88

℃、反応器の上部付近の温度は約 90℃であった。重合反応器における平均滞留時間は約 45 分であり、ブタジエンの転化率は、ほぼ 100%、スチレンの転化率は 99%であった。

【0053】

1 基目から出たポリマー溶液を 2 基目の底部へ供給し、それと同時に、スチレン濃度が 24 重量%のシクロヘキサン溶液を 2.38 リットル/h の供給速度で 2 基目の底部に供給し、90℃で連続重合して共重合体（非水添共重合体）を得た。2 基目の出口におけるスチレンの転化率は 98%であった。

連続重合で得られた非水添共重合体を分析したところ、スチレン含有量は 67 重量%、ポリスチレンブロック含有量が 20 重量%、ブタジエン部のビニル結合量は 14 重量%、重量平均分子量は 20 万、分子量分布は 1.9 であった。

次に、連続重合で得られた非水添共重合体に、上記水添触媒 I を非水添共重合体 100 重量部当たりチタンとして 100 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 65℃で水添反応を行った。反応終了後にメタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体 100 重量部に対して 0.3 重量部添加し、水添共重合体（ポリマー 1）を得た。

ポリマー 1 の水添率は 99%であった。また、粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは 10℃に存在した。

【0054】

<ポリマー 2>

ポリマー 1 と同様にして連続重合で得られたリビングポリマーの溶液中に、変性剤として 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン重合体を使用した n-ブチルリチウムに対して当モル反応させてアミノ基を有する変性重合体を得た。

得られた共重合体を分析したところ、スチレン含有量は 67 重量%、ポリスチレンブロック含有量が 20 重量%、重量平均分子量は 20 万、分子量分布は 1.9、変性率は約 60%であった。

次に変性重合体の溶液に水添触媒 I を Ti として 200 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 70℃で水添反応を行った。その後安定剤としてオクタデシ

ル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体100重量部に対して0.3重量部添加した後、溶媒を除去した。

得られた変性水添重合体(ポリマー5)の水添率は、水添率は90%であった。また、粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは10℃に存在した。

<ポリマー3>

ポリマー2に、該ポリマーに結合する官能基1当量あたり2.1モルの無水マレイン酸を配合して、30mm ϕ 二軸押出機で210℃、スクリュウ回転数100rpmで熔融混練し、官能基としてカルボキシル基を有する変性水添重合体(ポリマー3)を得た。

【0055】

D. 成分(2)として使用したゴム状重合体A

<ゴム状重合体A-1>

スチレン含有量約30重量%の直鎖状スチレンブタジエンブロック共重合体(商品名:アサプレンT420;旭化成(株)製)

<ゴム状重合体A-2>

スチレン含有量約30重量%の直鎖状スチレンブタジエンブロック共重合体(商品名:アサプレンT430;旭化成(株)製)

<ゴム状重合体A-3>

スチレン含有量約40重量%で、ナフテン系プロセスオイルを約33重量%含有する分岐状スチレンブタジエンブロック共重合体(商品名:アサプレンT475;旭化成(株)製)

<ゴム状重合体A-4>

スチレン含有量約15重量%の直鎖状スチレンイソプレンブロック共重合体(商品名:Kuraton D1107;クレイトンポリマー社製)

【0056】

<ゴム状重合体A-5>

スチレン含有量約31重量%の直鎖状SBS(商品名:KTR-101;Kumho Petrochem Co. 製)

<ゴム状重合体A-6>

スチレン含有量約 31 重量%の直鎖状 SBS (商品名: KTR-201; Kumh
o Petrochem Co. 製)

<ゴム状重合体 A-7>

スチレン含有量約 41 重量%の分岐状 SBS (商品名: KTR-301; Kumh
o Petrochem Co. 製)

<ゴム状重合体 A-8>

スチレン含有量約 40 重量%で、ナフテン系プロセスオイルを約 15 重量%含
有する分岐状スチレンブタジエンブロック共重合体 SBS (商品名: KTR-6
01; Kumho Petrochem Co. 製)

【0057】

E. 成分 (3) として使用した熱可塑性樹脂

<熱可塑性樹脂-1>

メルトフローレート (条件 L) (ASTM D1238 に準拠: 230℃, 2
.16 Kg 荷重) が 7.5 g/10min のランダム共重合タイプのポリプロピレ
ン (商品名: PC630A)

<熱可塑性樹脂-2>

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (商品名: NUC-3461; 日本ユニカー社
製)

<熱可塑性樹脂-3>

メルトフローレート (ASTM D1238 に準拠: 230℃, 2.16 Kg
荷重) が 18 g/10min のランダム共重合タイプのポリプロピレン
(商品名: CO-PP R370Y; SK Chem. Co. 製)

【0058】

<熱可塑性樹脂-4>

スチレン含有量が約 67 重量%の SEBS<スチレンブタジエンブロック共重
合体の水素添加物> (商品名: タフテック H1043; 旭化成 (株) 製)

<熱可塑性樹脂-5>

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (商品名: EVA 1156; DuPont (株) 製)



<熱可塑性樹脂-6>

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (商品名: Elvax 260; DuPont (株) 製)

【0059】

F. 成分(4)として使用したゴム状重合体B

<ゴム状重合体B-1>

スチレン含有量が約13重量%のSEBS<スチレンブタジエンブロック共重合体の水素添加物> (商品名: タフテックH1221; 旭化成(株) 製)

<ゴム状重合体B-2>

エチレン-プロピレン-ジエン系モノマー共重合体 (EPDM) (商品名: Nordel IP3745P; DuPont Dow elastomers L.L.C. 製)

<ゴム状重合体B-3>

エチレン-プロピレン-ジエン系モノマー共重合体 (EPDM) (Vistalon 5730; Kumho poikchem Co. Ltd 製)

G. 成分(5)として使用した充填剤、難燃剤 (充填剤等と呼ぶ)

<充填剤等-1>

水酸化マグネシウム (商品名: キスマ5A; 協和化学工業(株) 製)

<充填剤等-2>

水酸化アルミニウム (Jung Woo International製)

【0060】

H. 水添共重合体含有組成物、シート又はフィルムの特性

1) 硬さ

JIS K6253に従い、デュロメータタイプAで10秒後の値を測定した。

2) 引張強度、切断時伸び、100%Mo

JIS K6251に従い、3号ダンベル、クロスヘッドスピード500mm/分で引張強度、切断時伸びを測定した。なお、引張伸びが100%の時の応力(100%Mo)を柔軟性の指標とした。

3) 反撥弾性

BS903に従い、23℃でダンロップ反撥弾性を測定した。

【0061】

4) 感触

組成物を圧縮成形して2mm厚の成形シートを作成し、ポリ塩化ビニルエラストマー（商品名：スミフレックスK580CF1；住友ベークライト（株）製）を比較対象とし、手で触った感触で評価した。

◎；ポリ塩化ビニルエラストマーと同等の感触

○；ややこわばった触感であるがポリ塩化ビニルエラストマーに近い感触

△；ポリ塩化ビニルエラストマーと比較してかなりこわばった感触

×；腰のある触感でポリ塩化ビニルエラストマーとは違った感触

5) 引裂強度

ASTM D2262に準拠して測定した。

6) 耐摩耗性

学振摩耗試験器（テスター産業株式会社製、AB-301型）を用い、成形シート表面（皮シボ加工面）を、摩擦布カナキン3号綿、荷重500gで、速度2秒／1往復で、1万回往復摩擦し、摩擦後の体積減少量（ml）によって判定した。

【0062】

実施例1～4

表-1に示した配合処方に従って二軸押出機（装置名：PCM30；池貝鉄工社製）で熔融混練し、組成物のペレットを得た。熔融混練の温度は210℃、スクリュウの回転数は300ppmであった。なお、各組成物には、滑剤としてステアリン酸亜鉛を成分（1）～成分（4）の合計量100重量部に対して1重量部添加した。

得られた組成物を圧縮成形して2mm厚の成形シートを作成し、試験片を得た。試験片の物性を測定し、その結果を表-2に示した。実施例4の組成物は、耐摩耗性評価で摩擦1万回往復後の体積減少量が0.02mlで極めて耐摩耗性に優れた組成物であった。

なお、実施例1～3の配合処方に準じた処方において、成分（1）を含有しな

い組成物は、対応する本発明の組成物に比較して耐磨耗性が劣っていた。

【0063】

【表1】

表-1

配合成分		配合組成 (重量部)			
		実施例1 の組成物	実施例2 の組成物	実施例3 の組成物	実施例4 の組成物
成分(1)	ポリマー1	25	40	72	85
成分(2)	ゴム状重合体A-1	35			15
	ゴム状重合体A-2	15		28	
	ゴム状重合体A-3		60		
	ゴム状重合体A-4	25			
	合計	100	100	100	100
成分(3)	熱可塑性樹脂-1	15	30	20	
	熱可塑性樹脂-2	15		30	
	熱可塑性樹脂-4				25
成分(4)	ゴム状重合体B-1		70		
	ゴム状重合体B-2		20	20	
成分(5)	充填剤等-1		10		

【0064】


【表2】

表-2

特性	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
硬さ	70	70	80	80
100%Mo (kg/cm ²)	30	23	43	75
引張強度 (kg/cm ²)	75	55	85	120
切断時伸び (%)	900	930	750	550
反撥弾性 (%)	45	42	30	20
感触	○	○	◎	◎
耐磨耗性(ml)	0.06	0.04	0.02	0.02

【0065】

実施例5、6



ポリマー 1 の代わりにポリマー 2（実施例 5）又はポリマー 3（実施例 6）を使用して、実施例 3 と同様の組成物を作製し、その特性を調べた。その結果、いずれも、上記 1）～ 6）の物性に優れ、本発明が目的とする特性を有する良好な組成物であった。

実施例 7 ～ 1 0

表－ 3 に示した配合処方に従ってニーダーで混練（混練温度 1 3 0 ～ 1 4 0 ℃）して組成物を作製した。なお、各組成物には、滑剤としてステアリン酸亜鉛を成分（1）～成分（4）の合計量 1 0 0 重量部に対して 1 重量部添加した。また、実施例 8 の組成物には、ポリウレタン繊維の短繊維を成分（1）～成分（4）の合計量 1 0 0 重量部に対して 2 5 重量部添加した。得られた各組成物を圧縮成形して 2 mm 厚の成形シートを作成し、試験片を得た。試験片の物性を測定し、その結果を表－ 4 に示した。

次に、上記の組成物をミキシングロールで混練（混練温度 1 4 0 ～ 1 5 0 ℃）した後、1 6 0 ～ 1 7 0 ℃に温度調整されたカレンダーロールを用いてバックシートと積層した複合シートを作製した。実施例 7 ～ 1 0 の組成物は、いずれもロールバンク性が良好でカレンダー成形性に優れていた。

【 0 0 6 6 】

【表 3】

表-3

配合成分		配合組成 (重量部)			
		実施例7 の組成物	実施例8 の組成物	実施例9 の組成物	実施例10 の組成物
成分(1)	ポリマー1	55	21	40	70
成分(2)	ゴム状重合体A-5		44		30
	ゴム状重合体A-6		15		
	ゴム状重合体A-7			60	
	ゴム状重合体A-8	45	20		
	合計	100	100	100	100
成分(3)	熱可塑性樹脂-3		15	30	20
	熱可塑性樹脂-4	10			
	熱可塑性樹脂-5		10		
	熱可塑性樹脂-6				30
成分(4)	ゴム状重合体B-1			70	
	ゴム状重合体B-3			20	20
成分(5)	充填剤等-2			10	

【0067】


【表 4】

表-4

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
シート厚さ(mm)		0.4	0.15	0.4	0.25
特性	硬さ	80	68	67	72
	引張強度 (kg/cm ²)	105	185	165	200
	切断時伸び (%)	550	700	750	550
	引裂強度 (kg/cm ²)	50	45	55	45
	感触	◎	○	○	◎
備考	バックシートの種類 (バックシートの厚さ:mm)	Pony terry (0.6)	OXFORD (0.2)	Pony terry (0.6)	不織布 (1)

【0068】

【発明の効果】



本発明は、低温特性、耐磨耗性、耐傷付き性、反撥弾性等が良好で、ポリ塩化ビニルエラストマー材料に極めて近い感触や風合いを有する水添共重合体含有シート又はフィルムに関し、該水添共重合体含有シート又はフィルムは装飾シート又はフィルムとして活用できる。特に、本発明の水添共重合体含有シート又はフィルムや、該水添共重合体含有シート又はフィルムからなる装飾シート又はフィルムは、家具表皮材、車両用内装材、靴アップー材、鞆用材または建築材料用表皮材として好適に利用でき、ポリ塩化ビニルエラストマー材料の代替としても有効である。建築材料用表皮材としては、床材、壁材、天井材、シーリング材の表皮材として利用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温特性、耐磨耗性、耐傷付き性、反撥弾性等が良好で、ポリ塩化ビニルエラストマー材料に極めて近い感触や風合いを有し、装飾シート又はフィルムとして利用できるシート又はフィルムを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも、

- (1) 特定の共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体に、水素を添加してなる水添共重合体 10～90 重量部、
- (2) ビニル芳香族化合物と共役ジエンからなるブロック共重合体及び 1, 2-ポリブタジエンから選ばれる少なくとも 1 種のゴム状重合体 A 90～100 重量部、
- (3) ポリオレフィン系樹脂及びビニル芳香族化合物の含有量が 50 重量%を越えるビニル芳香族化合物と共役ジエンからなる水添ブロック共重合体（但し、成分（1）とは異なる）から選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂を成分（1）と成分（2）の合計量 100 重量部に対して 5～150 重量部とを含む組成物からなる水添共重合体含有シート又はフィルム。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 3 6 9 2 0
受付番号	5 0 3 0 0 8 0 7 6 2 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 5 月 1 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 5 年 5 月 1 5 日
-------	--------------------

次頁無

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【提出日】 平成15年10月 7日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-136920
【承継人】
【識別番号】 303046314
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
【代表者】 藤原 健嗣
【提出物件の目録】
【物件名】 商業登記簿謄本 1
【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号
【物件名】 承継証明書 1
【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号

特願 2 0 0 3 - 1 3 6 9 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 0 3 3]

1. 変更年月日	2 0 0 1 年 1 月 4 日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
氏 名	旭化成株式会社

特願 2 0 0 3 - 1 3 6 9 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社